

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

MENU

SEARCH

INDEX

DETAIL

BACK

NEXT

4 / 12

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-254524

(43)Date of publication of application : 30.09.1997

(51)Int.Cl.

B41M 5/00  
D21H 19/50

(21)Application number : 08-062706

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 19.03.1996

(72)Inventor : TAKEMURA KOJI  
ISHIKAWA MASAO  
TSUCHIYA ICHIRO  
UEDA YUTAKA  
KAMIMURA HIROYUKI

## (54) INK JET RECORDING SHEET

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an ink jet recording sheet excellent in the glossiness of an unprinted part, the glossiness of a printed part, the sticking property of the unprinted part, the sticking property of the printed part and feed properties under all environments by adding gelatin and fine particles to an ink receiving layer to set the surface of the ink receiving layer to specific center line average roughness.

**SOLUTION:** Fine particles and a surfactant are added to a prepared coating soln. containing gelatin and a water-soluble polymer. A sand mill is used in the dispersion of fine particles and center line average roughness is adjusted by changing a dispersing time to be set to 0.25-3.0  $\mu$ m. This coating soln. is applied to a support by a bar coating method. As gelatin, any one prepared by using collagen of an animal as a raw material can be used. Fine particles are well known in the photographic technical field and are discontinuous solid particles of an inorg. or org. material dispersible in a hydrophilic colloid binder. Especially, it is pref. to use org. fine particles from a viewpoint of the sticking property of a printed part.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平 9-254524

(43)公開日 平成 9年 (1997) 9月 30日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B 4 1 M 5/00

B 4 1 M 5/00

B

D 2 1 H 19/50

D 2 1 H 1/26

審査請求 未請求・請求項の数 8 O L (全 18 頁)

(21)出願番号 特願平 8-62706

(22)出願日 平成 8年 (1996) 3月 19日

(71)出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿 1丁目 26番 2号

(72)発明者 竹村 幸治

東京都日野市さくら町 1番地 コニカ株式会  
社内

(72)発明者 石川 政雄

東京都日野市さくら町 1番地 コニカ株式会  
社内

(72)発明者 土屋 一郎

東京都日野市さくら町 1番地 コニカ株式会  
社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 インクジェット用記録シート

(57)【要約】

【課題】 ゼラチンを用いたインク受容層の特徴である未印字部、印字部の光沢を維持しつつ、あらゆる環境条件化における取り扱い性、搬送性を向上させた高画質インクジェット用記録シートを提供する。

【解決手段】 支持体の少なくとも 1 方にインク受容層を設けたインクジェット用記録シートにおいて、該インク受容層中にゼラチン及び微粒子を含有し、かつ J I S - B 0 6 0 1 による中心線平均粗さが 0.25 以上 3.0 以下であることを特徴とするインクジェット用記録シート。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体の少なくとも一方にインク受容層を設けたインクジェット用記録シートにおいて、該インク受容層中にゼラチン及び微粒子を含有し、かつJIS-B0601による中心線平均粗さが0.25以上3.0 $\mu$ m以下であることを特徴とするインクジェット用記録シート。

【請求項2】 該支持体がポリオレフィン被覆基紙またはフィルムであることを特徴とする請求項1記載のインクジェット用記録シート。

【請求項3】 該微粒子の重量平均粒径が3以上20 $\mu$ m以下かつインク受容層中の総重量が、10以上100以下mg/m<sup>2</sup>であることを特徴とする請求項1又は2記載のインクジェット用記録シート。

【請求項4】 該微粒子が有機微粒子であることを特徴とする請求項1～3いずれか一項記載のインクジェット用記録シート。

【請求項5】 該インク受容層が複数の層から構成されていることを特徴とする請求項1～4いずれか一項記載のインクジェット用記録シート。

【請求項6】 該インク受容層が複数層から構成されており、かつ該微粒子の重量平均粒径が最上層の厚みより大きいことを特徴とする請求項1～5いずれか一項記載のインクジェット用記録シート。

【請求項7】 該インク受容層が複数層から構成されており、かつその複数層が3層以上であることを特徴とする請求項1～6いずれか一項記載のインクジェット用記録シート。

【請求項8】 該インク受容層中に高分子ラテックスを含有することを特徴とする請求項1～7の何れか一項記載のインクジェット用記録シート。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はインクジェット用記録シートに関し、詳しくは様々な環境下でも優れた画像を出力でき、且つ搬送性に優れたインクジェット用記録シートに関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、パーソナルコンピュータの普及に伴い、インクジェット記録方式のプリンターが急速に普及している。特に高画質が要求される印刷分野やデザイン部門においてその利用が注目されている。

【0003】インクジェット記録方式に使用される記録シートとしては、従来、通常の紙やインクジェット用記録紙と称される支持体上にインク受容層（以下、インク吸収層とも言う）を設けた記録シートが使用されてきた。しかしながら、これらの記録シートを用いた場合、インクのにじみが多い、光沢性が低いなど、高解像度、高光沢が求められる前記分野では使用できうるものではなかった。

【0004】更に、OHP（オーバーヘッドプロジェクター）用の原稿として透明支持体を用いても多孔質インク吸収層が光透過性を悪化させるという問題があった。

【0005】これらの問題点を解決するため、光透過性が高く、水性インク受容性に優れたインク吸収層としてゼラチンを用いる事が提案されている。例えば特開昭59-255131号公報において高インク吸収層としてゼラチンを使用する事が開示され、特開昭62-263084号公報では特定pHのゼラチンから形成された受容層が開示されている。又特開平1-146784号公報には酸処理ゼラチンとフッ素系界面活性剤との併用使用が開示され、同6-64306号公報では塗布したゼラチンを一旦ゲル状態にした後、コールドドライ法により乾燥させて得られる記録シートが提案されている。

【0006】確かにこれらゼラチンを用いた受容層はインクの吸収性に優れ、光透過性も高いが、ゼラチンを用いた受容層は湿度、温度による依存が非常に大きく、環境によっては物理特性が大きく変化し、搬送性等に影響を及ぼす。例えば紙の搬送性が悪いと一枚づつ印字するシートフィード機構ではブロッキングと呼ばれるシート同士の接着現象が発生しやすい。ブロッキングが発生すると自動給紙時に複数のシートが重なって搬送され、紙詰まり等の問題を生じる。また、特にビックアップローラーを使用するプリンターにおいては、全く搬送されないといった問題を生じる事が判明した。

【0007】これらの問題を解決するために、特開平6-162587号にインク受容面とビックアップローラーの静摩擦係数とバックコート面の静摩擦係数をコントロールすることにより解決する方法が記載され、また、特開平62-162587号や同7-25133号には、インク受容層中に微粒子を用いて解決する方法が記載されているが、この方法だけでは不十分であることが判った。

【0008】一方で、光沢紙（或いはフィルム）はあらゆる環境下において、印字部／未印字部の光沢性（或いは透明性）を維持することが重要である。この時、ゼラチンを用いた記録紙は印字環境によっては、連続印字したプリントが重ねられると、裏面にインクがくっついて、ひどいときには受容層全体が剥離してしまうことがある。また一度インクが乾燥しても数枚重ねて置くと、剥がした後に印字面の光沢が低下してしまうことが判明した。未印字用紙についても同様に、数枚重ねて放置しておくとも空気中の水分を吸って膨潤し、裏面とくっついてしまう。これは特に解放状態で使用される大判用のロールプリンターにおいて大きな問題となってくる。これらのことは、ユーザーが取り扱う上で非常に致命的な問題になりかねない。

【0009】さらに、印字後しばらく放置しておく、ある特定の環境下で最高湿度部における光沢度の低下も生じることが判った。この様にゼラチンを用いた記録シ

ートは、あらゆる環境下での適応性を付与することは至難の技である。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は高画質の維持しつつ、あらゆる環境下で、未印字部の光沢性、印字部の光沢性、未印字部のくっつき性、印字部くっつき性、搬送性にすぐれたインクジェット用記録シートを提出することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らが鋭意検討重ねた結果、ゼラチンを用いたインク受容層の特徴である未印字部、印字部の光沢を維持しつつ、あらゆる環境条件化における取り扱い性（くっつき性等）、搬送性を向上させた高画質インクジェット用記録シートを見いだすに至った。

【0012】すなわち、本発明の上記目的は、下記の構成により達成される。

【0013】(1) 支持体の少なくとも1方にインク受容層を設けたインクジェット用記録シートにおいて、該インク受容層中にゼラチン及び微粒子を含有し、かつ JIS-B0601による中心線平均粗さが0.25以上3.0以下であることを特徴とするインクジェット用記録シート。

【0014】(2) 該支持体がポリオレフィン被覆基紙またはポリエステルフィルムであることを特徴とする(1)記載のインクジェット用記録シート。

【0015】(3) 該微粒子の重量平均粒径が3~20 $\mu$ mかつインク受容層中の総重量が、10~100mg/m<sup>2</sup>であることを特徴とする(1)又は(2)記載のインクジェット用記録シート。

【0016】(4) 該微粒子が有機微粒子であることを特徴とする(1)~(3)いずれか一項記載のインクジェット用記録シート。

【0017】(5) 該インク受容層が複数の層から構成されていることを特徴とする(1)~(4)いずれか一項記載のインクジェット用記録シート。

【0018】(6) 該インク受容層が複数層から構成されており、かつ該微粒子の平均粒径が最上層の厚みより大きいことを特徴とする(1)~(5)いずれか一項記載のインクジェット用記録シート。

【0019】(7) 該インク受容層が複数層から構成されており、かつその複数層が3層以上であることを特徴とする(1)~(6)いずれか一項記載のインクジェット用記録シート。

【0020】(8) 該インク受容層中に柔軟剤を含有することを特徴とする(1)~(7)の何れか一項記載のインクジェット用記録シート。

【0021】以下、本発明について詳細に説明する。

【0022】本発明に用いられるゼラチンとしては、動物のコラーゲンを原料としたゼラチンであれば何れでも

使用できるが、豚皮、牛革、牛骨を原料としたコラーゲンを原料としたゼラチンが好ましい。更にゼラチンの種類としては特に制限はないが、石灰処理ゼラチン、酸処理ゼラチン、誘導体ゼラチン（例えば特公昭38-4854号、同39-5514号、同40-12237号、同42-26345号、米国特許2,525,753号、同2,594,293号、同2,614,928号、同2,763,639号、同3,118,766号、同3,132,945号、同3,186,846号、同3,312,553号、英国特許861,414号、同103,189号等に記載の誘導体ゼラチン）を単独またはそれらを組み合わせて用いることができる。誘導体ゼラチンを用いると、インクの初期乾燥性の点で非常に有利である。

【0023】本発明に係るゼラチンのゼリー強度（PAGI法、ブルーム式ゼリー強度計による）としては、150g以上、特に200~300gであることが好ましい。

【0024】本発明で好ましく用いられる誘導体ゼラチンとは、ゼラチンの有するアミノ基、イミノ基又はカルボキシル基を置換したゼラチンを意味するが、本発明では特にアミノ基又はイミノ基を置換したゼラチンが好ましい。更に好ましくはアミノ基を置換したゼラチンであり、その例としてフェニルカルバモイル化ゼラチンやフタル化ゼラチン等が挙げられる。

【0025】本発明において、アミノ基を置換して誘導体ゼラチンを得るための有用な置換基としては、(a)アルキルアシル、アリアルアシル、例えばアセチル及び置換、無置換のベンゾイル等のアシル基、(b)アルキルスルホニル、アリアルスルホニル等のスルホニル基、(c)アルキルカルバモイル、アリアルカルバモイル等のカルバモイル基、(d)アルキルチオカルバモイル、アリアルチオカルバモイル等のチオカルバモイル基、(e)炭素数1~18個の直鎖、分岐のアルキル基、(f)置換、無置換のフェニル、ナフチル及びピリジル、フリル等の芳香族複素環等のアリアル基、が挙げられる。

【0026】本発明における誘導体ゼラチンは、これらの中でもアシル基（-COR<sup>1</sup>）又はカルバモイル基（-CONR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>）によりアミノ基が置換されたものが好ましい。

【0027】前記アシル基又はカルバモイル基のR<sup>1</sup>は各々置換、無置換の脂肪族基（例えば炭素数1~18個のアルキル基、アリル基等）、アリアル基又はアラルキル基（例えばフェネチル基等）であり、R<sup>2</sup>は水素原子、脂肪族基、アリアル基又はアラルキル基である。

【0028】本発明において特に好ましいものは、R<sup>1</sup>がアリアル基、R<sup>2</sup>が水素原子の場合である。以下、本発明において用いられる誘導体ゼラチンのアミノ基置換基の例を示すが、本発明はこれらに限定されるものでは

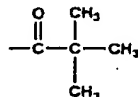
ない。

【0029】-誘導体ゼラチンのアミノ基置換基の例-

【0030】

【化1】

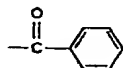
(A-1)



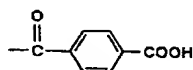
(A-2)



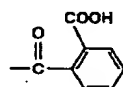
(A-3)



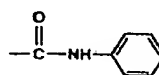
(A-4)



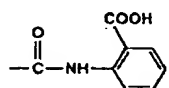
(A-5)



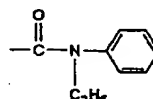
(A-6)



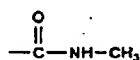
(A-7)



(A-8)



(A-9)



【0031】本発明における誘導体ゼラチンは、アミノ基及びイミノ基から選らばれる少なくとも一方の総量の60%以上が該アミノ基又はイミノ基と反応し得る置換基により予め置換されたものを用いるのが好ましいが、特に好ましくはアミノ基の総量の80%以上が置換された誘導体ゼラチンである。

【0032】誘導体ゼラチンのアミノ基の置換率の算出方法は、置換前のゼラチンのアミノ基及び置換後の誘導体ゼラチンの未置換アミノ基を定量し、その差を置換前のアミノ基の量で割ることにより、置換率を求めることができる。アミノ基の定量方法としては種々の分析法を用いることができるが、例えば分析化学便覧(日本分析化学会編)改訂二版第294頁記載のホルモール法により定量することができる。

【0033】本発明においては、インク受容層に含まれるゼラチンの塗工量としては、固形分として3~20g/m<sup>2</sup>が好ましく、さらに好ましくは5~15g/m<sup>2</sup>である。インク受容層が3g/m<sup>2</sup>未満ではインクの受容

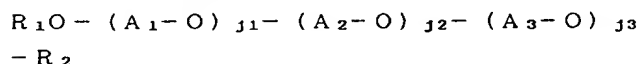
性が劣り、印字後インクが受容層から溢れてしまう。更に、20g/m<sup>2</sup>を越えて多い場合には、インクの受容性は向上するがバンディング及び搬送不良が発生する。

【0034】本発明に使用してもよい水溶性ポリマーとしては例えば、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリアルキレンオキサイド類、ポリビニルピリジニウムハライド、各種変性ポリビニルアルコール等のビニルホルマールおよびその誘導体(特開昭60-145879号、同60-220750号、同61-143177号、同61-235182号、同61-235183号、同61-237681号、同61-261089号参照)、ポリアクリルアミド、ポリジメチルアクリルアミド、ポリジメチルアミノアクリレート、ポリアクリル酸ソーダ、アクリル酸メタクリル酸共重合体塩、ポリメタクリル酸ソーダ、アクリル酸ビニルアルコール共重合体塩等のアクリル基を含むポリマー(特開昭60-168651号、同62-9988号等に記載)、澱粉、酸化澱粉、カルボキシル澱粉、ジアルデヒド澱粉、

カチオン化澱粉、デキストリン、アルギン酸ソーダ、アラビアゴム、カゼイン、プルラン、デキストラン、メチルセルロース、エチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等の天然高分子材料またはその誘導体（特開昭 59-174382号、同 60-262685号、同 61-143177号、同 61-181679号、同 61-193879号、同 61-287782号等に記載）、ポリビニルエーテル、ポリグリセリン、マレイン酸アルキルビニルエーテル共重合体、マレイン酸-N-ビニルピロール共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリエチレンイミン等の合成ポリマー（特開昭 61-32787号、同 61-237680号、同 61-277483号等に記載）等を挙げることができる。これらのポリマーのうち好ましくはポリビニルピロリドン類、ポリアルキレンオキシサイド類、ポリビニルアルコール類、及び、メタクリル酸/アクリル酸系共重合体およびその塩である。

【0035】本発明に使用出来るポリアルキレンオキシサイド類としては、例えばポリエチレンオキシサイド類、ポリエチレングリコール類、ポリプロピレングリコール類又は下記一般式〔P〕で示される化合物等が挙げられる。

【0036】一般式〔P〕



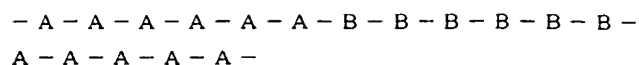
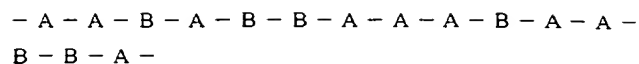
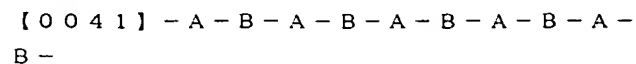
式中、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ はそれぞれ置換、無置換の直鎖または分岐のアルキレン基を表すが、すべてが同一となることはない。 $R_1$ 、 $R_2$ はそれぞれ同一であっても異なっても良く、水素原子、それぞれ置換、無置換のアルキル基、アリール基、アシル基を表す。

【0037】それぞれの置換基としては、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホニル基、アルコキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基があげられる。好ましく用いられるものとしては、 $R_1$ 、 $R_2$ が水素原子であり、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ がそれぞれ無置換のものである。また最も好ましいものとしては、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ が $-CH_2CH_2-$ 又は $-CH(CH_3)-CH_2-$ である。

【0038】 $j_1$ 、 $j_2$ 、 $j_3$ は、それぞれ0~500の整数を表す。ただし、 $j_1+j_2+j_3 \geq 5$ である。

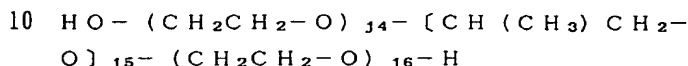
【0039】これらのうちで、好ましく用いられるのは $j_1$ 、 $j_2$ 、 $j_3$ のうち少なくとも1つが15以上のものであり、さらに好ましく用いられるのは20以上のものである。

【0040】また、本発明における一般式〔P〕で示される化合物が例えば2種類のモノマーA、Bを混ぜて共重合させた共重合体となる場合は、以下に示される配列のものも包含される。



これらの共重合体となるもののうち特に好ましい化合物としては、下記一般式〔P'〕で示される、エチレングリコールとプロピレングリコールのブロックポリマー（プルロニック型非イオン）である。

【0042】一般式〔P'〕



式中、 $j_4$ 、 $j_5$ 、 $j_6$ は前記一般式〔P〕中の $j_1$ 、 $j_2$ 、 $j_3$ と同義である。

【0043】本発明におけるポリアルキレンオキシサイド類で好ましいものとしてはポリエチレンオキシサイド類であり、平均分子量が10,000~500,000の範囲にあるものが好ましく、特に好ましくはポリエチレングリコール（PEGと称することもある）で、平均分子量が50,000~300,000の範囲のものである。

【0044】ここで本発明におけるポリアルキレンオキシサイド類の平均分子量とは水酸基価により算出した分子量である。

【0045】本発明において、併用してもよい水溶性ポリマーのゼラチンに対する添加比率（wt%）は、併用する水溶性ポリマーの種類によって異なるが、インク定着性、インク吸収性をより向上させるには、前記インク受容層内での該水溶性ポリマーの該ゼラチンに対する重量比率を、0.1~3.0にコントロールすることが好ましく、さらには0.2~1.5の範囲にコントロールすることがより好ましい。

【0046】本発明においては、前記インク受容層に少なくとも1種以上の高分子ラテックスを含有させることにより、あらゆる環境下における濃度の反転を防止する上で効果がある。

【0047】本発明における高分子ラテックスとは、例えばビニルポリマー系ラテックスとして、ポリ酢酸ビニル、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル等の単独重合体やアクリル、酢酸ビニル、塩化ビニル等との共重合体を指す。また、合成ゴム系ラテックスとして、ポリイソブチレン、クロロプレンゴム、ポリブタジエンゴム等の単独重合体やスチレン・ブタジエン、アクリロニトリル・ブタジエン、メチルメタクリレート・ブタジエン、アクリル酸エステル等の共重合体を指す。さらにこれら各種重合体をカルボキシル基等の官能基で修飾して変性したものも含まれる。

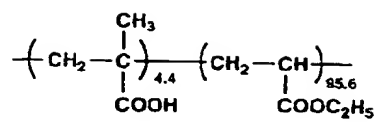
【0048】特に好ましい高分子ラテックスの具体例を以下に示す。

【0049】

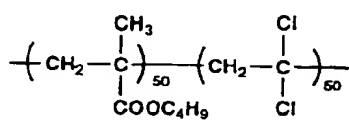
50 【化2】

## 例示化合物

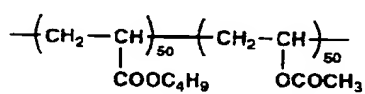
LA-1



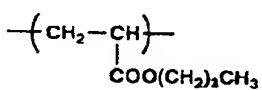
LA-2



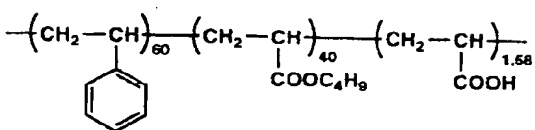
LA-3



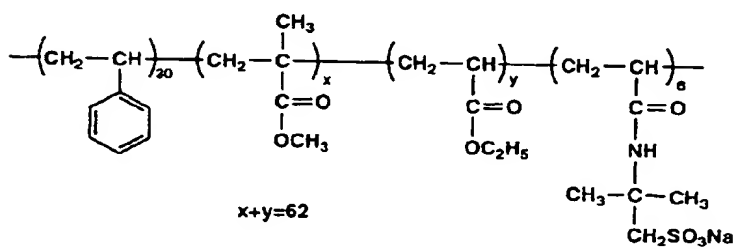
LA-4



LA-5



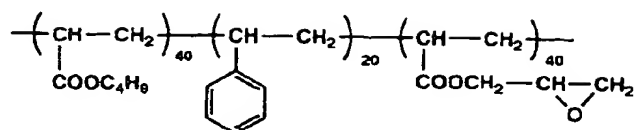
LA-6





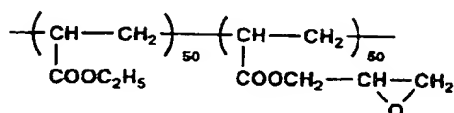
11

LA-7



12

LA-8



【0051】本発明においては、ポリウレタンをインク受容層中に含有するとより好ましい。

【0052】ポリウレタンとは、ポリイソシアネート化合物と2個以上のヒドロキシ基を有するポリオールとの付加重合物であり、好ましくはノニオン型若しくは側鎖または末端にアニオン性基を有するウレタンポリマーである。

【0053】本発明に用いるポリウレタンは環境問題の観点から有機溶剤を塗布時に使用せずに済む水性分散体であることが好ましい。ポリウレタン水性分散体には外部界面活性剤の使用により乳化する「強制乳化型」とウレタンポリマー骨格中に親水性を導入後乳化する「自己乳化型」の両タイプがある。本発明ではいずれのタイプを用いることもできるが、インクジェット用記録シートの光沢性と透明性の点で「自己乳化型」であることが好ましい。

【0054】ポリウレタンの形成に有用なポリイソシアネートとしては、イソシアネート基を2個有するものとして、1,2-ジイソシアネートエタン、1,3-ジイソシアネートプロパン、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ノナメチレンジイソシアネート、デカメチレンジイソシアネート、 $\omega, \omega'$ -ジプロピルエーテルジイソシアネート、シクロヘキサン-1,4-ジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ヘキサヒドロジフェニル-4,4'-

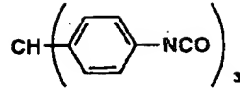
ジイソシアネート、ヘキサヒドロジフェニルエーテル-4,4'-ジイソシアネート、フェニレン-1,4-ジイソシアネート、トルイレン-2,6-ジイソシアネート、トルイレン-2,4-ジイソシアネート、1-メトキシベンゼン-2,4-ジイソシアネート、1-クロロフェニレンジイソシアネート、テトラクロロフェニレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、パラキシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルスルフィド-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルスルホン-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルエーテル-4,4'-ジイソシアネート、ジフェニルエーテル-3,4'-ジイソシアネート、ジフェニルケトン-4,4'-ジイソシアネート、ナフタレン-1,4-ジイソシアネート、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート、2,4'-ビフェニルジイソシアネート、4,4'-ビフェニルジイソシアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ビフェニルジイソシアネート、アントラキノ-2,6-ジイソシアネート、トリフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、アゾベンゼン-4,4'-ジイソシアネート等が挙げられる。

【0055】またイソシアネート基を3個含むものとしては、例えば下記の(I)～(IV)の構造式によって示される化合物を用いることができる。

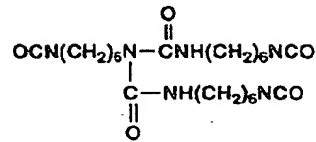
【0056】

【化4】

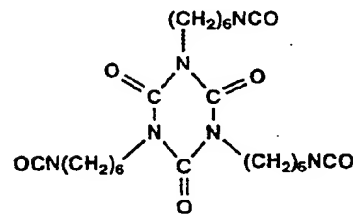
(I)



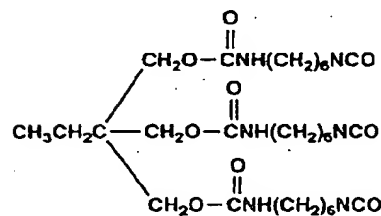
(II)



(III)



(IV)



【0057】また、2個以上の水酸基を有する、ポリオールの適切なものとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール等のジオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、グリセリン等のトリオール、ソルビトール等のヘキサオール、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリエーテルポリオールが挙げられ、ポリエステルポリオールは、多塩基酸とポリヒドロキシ化合物とから製造される化合物のことであり、末端ヒドロキシポリエステルが好適である。多塩基酸として、シュウ酸、

40 コハク酸、アジピン酸、ピメリン酸等の飽和脂肪酸、マレイン酸、フマル酸等の不飽和脂肪酸、フタル酸、イソフタル酸等の芳香族酸あるいはその無水物を単独または混合し、ポリヒドロキシ化合物として、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール等のジオール、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ヘキサントリオール、グリセリン等のトリオール、ソルビトール等のヘキサオール等の1種又は2種以上を混合して使用できる。

50 【0058】ポリエーテルポリオールとは1分子中に水

酸基を2個以上含み、且つエーテル結合を有する化合物のことであり、エチレンオキシド(EO)、プロピレンオキシド(PO)の単独重合物又は共重合物、およびグリセリン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール等のトリオール、ソルビトール等のヘキサオール等の多価アルコールまたはエチレンジアミン、ベンゼンスルファマイド、2-アミノエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジエチレントリアミン、芳香基を有するアミン等のアミンに、EOまたはPOを任意に付加して形成されたポリオール、またはこれらの誘導体が挙げられ、これらの1種又は2種以上を混合して使用出来る。ポリエステルポリエーテルポリオールとしては、上記の如き多塩基酸とポリエーテルポリオールを末端水酸基となるように縮合して得られるものである。

【0059】その他のポリオールとしては、例えばヒマシ油、トール油あるいはそれらの誘導体、アクリルポリオール、ウレタンポリオール等がある。更に以上の如き各種のポリオールは単独でも混合物としても使用できる。

【0060】以上の如き成分からなるポリウレタンの調製はいずれも公知の方法により行うことができる。

【0061】本発明に使用できるポリウレタンとしてはポリウレタン骨格中に親水性基を導入後乳化する「自己乳化型」が好ましい。

【0062】上記親水性基として代表的なものは、カルボキシル基、スルホン酸基、硫酸エステル基、リン酸エステル基等アニオン性基、第1級アミノ基、第2級アミノ基、第4級アンモニウム基等のカチオン性基またはカチオン性前駆体、水酸基、エーテル、アミド基等のノニオン性基などである。

【0063】これらの自己乳化型アニオン性ポリウレタンの調整方法としては、特公昭43-9076号、同42-24194号、特開昭51-24658号、同51-22756号、同50-112490号、同51-60294号、同49-128997号、同50-51597号、同51-86593号、同51-77695号、同49-99154号、特公昭49-28653号、同46-15517号、同46-18501号、同45-26312号、同43-6480号、同42-19278号、同42-24192号、同42-24194号、特開昭51-36294号等に記載の方法を用いることができる。

【0064】また、ポリウレタンのインク受容層の全重量(乾燥重量)に対する含有率は1~70重量%が好ましく、より好ましくは3~50重量%、更に好ましくは5~30重量%である。

【0065】本発明において、更に、インク受容層には界面活性剤、バインダ、硬膜剤の他、無機顔料、着色染料、着色顔料、インク染料の定着剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料の分散剤、消泡剤、レベリング剤、防腐

剤、蛍光増白剤、粘度安定剤、pH調節剤などの公知の各種添加剤を添加することもできる。

【0066】本発明において、インク受容層にはバインダーに加えて画質を向上させる目的で、インク吸収性を損なわない範囲で界面活性剤を添加することが好ましい。用いられる界面活性剤はアニオン系、カチオン系、ノニオン系、ベタイン系の何れのタイプでもよく、また低分子のものでも高分子のものでも、異なる種類のものを併用してもよい。さらに好ましくはフッ素系の界面活性剤である。

【0067】従来の界面活性剤の使用方法としては、アニオン性界面活性剤とカチオン性界面活性剤を併用すると塗布前の溶液状態での凝集が起こり、好ましくないと考えられて来たが、フッ素系界面活性剤においては、溶液状態での凝集のなく、またインクジェット用記録シートに用いた場合、優れたインク受容性を示し、インク滴が時間とともに拡散する現象が少なく、より大きな液滴を利用することができ、より濃度の濃い、ムラの少ない画像が得られることが分かった。

【0068】本発明においてアニオン性フッ素系界面活性剤あるいはカチオン性フッ素系界面活性剤は、例えば米国特許2,559,751号、同2,567,011号、同2,732,398号、同2,764,602号、同2,806,866号、同2,809,998号、同2,915,376号、同2,915,528号、同2,918,501号、同2,934,450号、同2,937,098号、同2,957,031号、同3,472,894号、同3,555,089号、英国特許1,143,927号、同1,130,822号、特公昭45-37304号、特開昭47-9613号、同49-134614号、同50-117705号、同50-117727号、同50-121243号、同52-41182号、同51-12392号の、英国化学会誌(J. Chem. Soc.)1950年2789頁、同1957年2574頁及び2640頁、米国化学会誌(J. Amer. Chem. Soc.)79巻2549頁(1957年)、油化学(J. Japan Oil Chemists Soc.)12巻653頁、有機化学会誌(J. Org. Chem.)30巻3524頁(1965年)等に記載された方法によって合成することができる。

【0069】これらのフッ素系界面活性剤のうち、ある種のものは大日本インキ化学工業社からメガファック(Megafac)Fなる商品名で、ミネソタ・マイニング・アンド・マニファクチュアリング・カンパニー社からフルオラッド(Fluorad)FCなる商品名で、インベリアル・ケミカル・インダストリー社からモンフロール(Monfleur)なる商品名で、イー・アイ・デュボン・ネメラス・アンド・カンパニー社からゾニルス(Zonyls)なる商品名で、又、ファルベ

ルケ・ヘキスト社からリコベット (Licowet) VPF なる商品名で、それぞれ市販されている。

【0070】これらカチオン性フッ素系界面活性剤とアニオン性フッ素系界面活性剤の合計使用量は  $1\text{ m}^2$  当たり  $0.1 \sim 1000\text{ mg}$  がよく、好ましくは  $0.5 \sim 300\text{ mg}$ 、更に好ましくは  $1.0 \sim 150\text{ mg}$  がよい。併用する時に、それぞれを2種以上ずつ併用しても構わない。その他にノニオン性フッ素系界面活性剤、ペタイン型フッ素系界面活性剤、炭化水素系活性剤を併用してもよい。

【0071】本発明のアニオン性フッ素系界面活性剤とカチオン性フッ素系界面活性剤の添加割合は、モル比で  $1:10 \sim 10:1$  が好ましく、更に  $3:7 \sim 7:3$  が好ましい。

【0072】本発明のインク受容層の塗工量としては  $3 \sim 100\text{ g/m}^2$ 、より好ましくは  $5 \sim 50\text{ g/m}^2$  である。

【0073】本発明のインクジェット用記録シートにおいては、必要に応じてバックコート層を設けることができる。バックコート層とは、インク受容層を有する面と反対面（裏面）に形成される層のことであり、実質的にインク受容層の機能を有していても良い。

【0074】バックコート層に用いられる素材としては、インク受容層に用いたものと同様の素材であることが好ましい。

【0075】本発明においては、インク受容層にゼラチンのような膨潤収縮が大きい素材を用いるときは、バックコート層にもゼラチンを用いることができ、記録紙の物理特性を安定化させることができる。

【0076】また、バックコート層には市販の硬膜剤やマット剤等の物性改良剤を添加することが好ましい。

【0077】その他にも添加剤として pH 調整剤、金属封鎖剤、防カビ剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、湿潤剤、防錆剤等を適用することができる。

【0078】本発明において用いられる支持体としては、透明な支持体でも不透明な支持体でも使用目的に応じて用いることができる。

【0079】透明な支持体としては、従来公知のものがいずれも使用でき、例えば、ポリエステル樹脂、セルロースアセテート樹脂、アクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリ塩化ビニール樹脂、ポリイミド樹脂、セロファン、セルロイドなどのフィルムがある。これらの中で支持体の剛性、透明性の観点からポリエステル樹脂、特にポリエチレンテレフタレートフィルムが好ましい。

【0080】このような透明支持体はその厚さが約  $10 \sim 200\text{ }\mu\text{m}$  程度のものが好ましく、更に好ましくは  $50 \sim 150\text{ }\mu\text{m}$  程度のものである。

【0081】不透明支持体としては樹脂被覆紙、顔料入り不透明フィルム、発泡フィルム等の従来公知のものがいずれも使用できるが、光沢性、平滑性の観点から樹脂

被覆紙、各種フィルムが好ましく、手触り感、高級感から樹脂被覆紙、ポリオレフィン樹脂被覆紙、ポリエステル系のフィルムがより好ましい。

【0082】好ましく用いられる樹脂被覆紙を構成する原紙は、特に制限はなく、一般に用いられている紙が使用できるが、より好ましくは例えば写真用支持体に用いられているような平滑な原紙が好ましい。原紙を構成するパルプとしては天然パルプ、再生パルプ、合成パルプ等を1種もしくは2種以上混合して用いられる。この原紙には一般に製紙で用いられているサイズ剤、紙力増強剤、填料、帯電防止剤、蛍光増白剤、染料等の添加剤が配合される。

【0083】さらに、表面サイズ剤、表面紙力剤、蛍光増白剤、帯電防止剤、染料、アンカー剤等が表面に塗布されていてもよい。

【0084】また、厚紙の厚みに関しては特に制限はないが、紙を抄造中または抄造後カレンダー等にて圧力を印加して圧縮するなどした表面平滑性の良いものが好ましく、その秤量は  $30 \sim 250\text{ g/m}^2$  が好ましい。

【0085】樹脂被覆紙の樹脂としては、ポリオレフィン樹脂や電子線で硬化する樹脂を用いることができる。ポリオレフィン樹脂としては、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリペンテンなどのオレフィンのホモポリマーまたはエチレン-プロピレン共重合体などのオレフィンの2つ以上からなる共重合体およびこれらの混合物であり、各種の密度、熔融粘度指数（メルトインデックス）のものを単独にあるいはそれらを混合して使用できる。

【0086】また、樹脂被覆紙の樹脂中には、酸化チタン、酸化亜鉛、タルク、炭酸カルシウムなどの白色顔料、ステアリン酸アミド、アラキジン酸アミドなどの脂肪酸アミド、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸マグネシウムなどの脂肪酸金属塩、イルガノックス 1010、イルガノックス 1076 などの酸化防止剤、コバルトブルー、群青、セシアンブルー、フタロシアニンブルーなどのブルーの顔料や染料、コバルトバイオレット、ファストバイオレット、マンガン紫などのマゼンタの顔料や染料、蛍光増白剤、紫外線吸収剤などの各種の添加剤を適宜組み合わせるものが好ましい。

【0087】本発明において好ましく用いられる支持体である樹脂被覆紙は、走行する原紙上にポリオレフィン樹脂の場合は、加熱溶融した樹脂を流延する、いわゆる押し出しコーティング法により製造され、その両面が樹脂により被覆される。また、電子線により硬化する樹脂の場合は、グラビアコーター、ブレードコーターなど一般に用いられるコーターにより樹脂を塗布した後、電子線を照射し、樹脂を硬化させて被覆する。また、樹脂を原紙に被覆する前に、原紙にコロナ放電処理、火炎処理などの活性化処理を施すことが好ましい。支持体のインク

受容層が塗布される面（表面）は、その用途に応じて光沢面、マット面などを有し、特に光沢面が優位に用いられる。裏面に樹脂を被覆する必要はないが、カール防止の点から樹脂被覆したほうが好ましい。裏面は通常無光沢面であり、表面あるいは必要に応じて表裏両面にもコロナ放電処理、火炎処理などの活性処理を施すことができる。また、被覆樹脂層の厚みとしては特に制限はないが、一般に5〜50 $\mu$ mの厚みに表面または表裏両面にコーティングされる。

【0088】本発明では水性インクが好ましく用いられ、下記の着色剤、液媒体、その他の添加剤からなる記録液体が用いられる。着色剤としては、直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料或いは食品用色素等の水溶性染料が挙げられる。

【0089】水性インクの溶媒としては、水及び水溶性の各種有機溶剤、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の炭素数1〜4のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケトンアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2〜6個のアルキレングリコール類；グリセリン、エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコール、モノメチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類、2H-ピロリジノン等のピロリジノン類、1-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン等のピロリドン類等が挙げられる。これらの多くの水溶性有機溶剤の中でも、ジエチレングリコール等の多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル、ピロリドン類が好ましい。

【0090】本発明においてインクの溶媒はインクヘッドノズルの目詰り防止の観点から水と前記有機溶媒の混合溶媒を用いることが好ましいが、この時、水と有機溶媒の混合比率は重量比で1/9〜9/1が好ましく、より好ましくは4/6〜9/1である。

【0091】その他の添加剤としては、例えば、PH調節剤、金属封鎖剤、防カビ剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、湿潤剤、界面活性剤及び防錆剤等が挙げられる。

【0092】本発明においてゼラチンと共に使用できる化合物としては、フェノール系化合物、チアゾリン系化

合物、トリアジン系化合物、モルホリン系化合物、イミダゾール系化合物、グアニジン系化合物及びベンツトリアゾール系化合物が挙げられる。

【0093】具体的な化合物としてはオルトフェニルフェノールおよびその塩（カリウム、ナトリウム）、2-オクチル-4-イソチアゾリン、ベンツイソチアゾリン-3-オン、2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン、2-チオメチル-4-エチルアミノ-6-（1, 2-ジメチルプロピルアミノ）-s-トリアジン、ヘキサヒドロ-1, 3, 5-トリス（2-ヒドロキシエチル）-s-トリアジン、4-（2-ニトロブチル）モルホリン4-（3-ニトロブチル）モルホリン、2-（4-チアゾリル）ベンツイミダゾール、ドデシルグアニジン塩酸塩、ベンツトリアゾールが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0094】本発明において、ゼラチン含有層は、耐水性を向上させる目的で適当な硬膜剤で硬膜することができる。硬膜剤の具体的な例としては、ホルムアルデヒド、グルタルアルデヒドの如きアルデヒド系化合物、ジアセチル、クロルペンタンジオンの如きケトン化合物、ビス（2-クロロエチル尿素）、2-ヒドロキシ-4, 6-ジクロロ-1, 3, 5-トリアジン、米国特許3, 288, 775号記載の如き反応性のハロゲンを含む化合物、ジビニルスルホン、米国特許3, 635, 718号記載の如き反応性のオレフィンをもつ化合物、米国特許2, 732, 316号記載のN-メチロール化合物、米国特許3, 103, 437号記載の如きイソシアナート類、米国特許3, 017, 280号、同2, 983, 611号記載の如きアジリジン化合物類、米国特許3, 100, 704号記載の如きカルボジイミド系化合物類、米国特許3, 091, 537号記載の如きエポキシ化合物、ムコクロル酸の如きハロゲンカルボキシアリデヒド類、ジヒドロキシジオキサンの如きジオキサン誘導体、クロム明ばん、カリ明ばん、硫酸ジルコニウムの如き無機硬膜剤等があり、これらを1種または2種以上組み合わせて用いることができる。硬膜剤の添加量は構成するゼラチン100gに対して0.01g〜10gが好ましく、より好ましくは0.1〜5gである。

【0095】本発明のインク受容層を形成する方法としては、サイズプレス法、ロールコーター法、ブレードコーター法、エアナイフコーター法、ゲートロールコーター法、ロッドバーコーター法、カーテン法、エクストルージョン法、スライドホッパー法等、通常用いられている塗工方法が用いられる。

【0096】塗工後の乾燥方法に特に制限はないが、特開平6-64306号の4頁に記載されているコールドドライ法は品質感の高い記録シートを得るために好ましい乾燥方法である。

【0097】本発明において、インク受容層は単層構成

でも多層構成よいが、インク吸収性やインク定着性など機能分離するために複数の層で構成されていることが好ましく、さらに好ましくは3層以上で構成されていることである。また、本発明でいう中心線平均粗さをより効果的にコントロールするためには、最上層に微粒子を存在させることが好ましい。

【0098】本発明において、インク受容層表面のJIS-B0601による中心線平均粗さが0.25以上3.0以下にすることで、搬送性、光沢性、くっつき性を両立することが可能となる。其の手段としては、特に制限は無いが、搬送性の点から微粒子で調整することが好ましい。

【0099】本発明の微粒子とは写真技術分野に於いてよく知られており、親水性有機コロイドバインダー中に分散可能な無機又は有機材料の不連続固体粒子であると定義できる。無機の微粒子の例としては酸化物（例えば二酸化珪素、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム等）、アルカリ土類金属塩（例えば硫酸塩や炭酸塩であって、具体的には硫酸バリウム、炭酸カルシウム、硫酸マグネシウム、炭酸カルシウム等）、画像を形成しないハロゲン化銀粒子（塩化銀や臭化銀等で更にハロゲン成分として沃素原子が僅かながら加わってもよい）やガラス等である。

【0100】この他に西独特許2,529,321号、英国特許第760,775号、同1,260,772号、米国特許第1,201,905号、同2,192,241号、同3,053,662号、同3,062,649号、同3,257,206号、同3,322,555号、同3,353,958号、同3,370,951号、同3,411,907号、同3,437,484号、同3,523,022号、同3,615,554号、同3,635,714号、同3,769,020号、同4,021,245号、同4,029,504号等に記載されている無機微粒子剤を用いることもできる。

【0101】また、有機の微粒子の例には澱粉、セルロースエステル（例えば、セルロースアセテートプロピオネート等）、セルロースエーテル（例えばエチルセルロース等）、合成樹脂等である。合成樹脂の例としては、水不溶又は難溶性合成ポリマーであり、例えばアルキル（メタ）アクリレート、アルコキシアリル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリルアミド、ビニルエステル（例えば酢酸ビニル）、アクリロニトリル、オレフィン（例えばエチレン等）、スチレン、ベンゾグアナミン・ホルムアルデヒド縮合物などの単独若しくは組み合わせ、又はこれらとアクリル酸、メタクリル酸、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和ジカルボン酸、ヒドロキシアリル（メタ）アクリレート、スルホアルキル（メタ）アクリレート、スチレンスルホン酸等の組み合わせをを単量体成分とするポリマーを用いるこ

とができる。

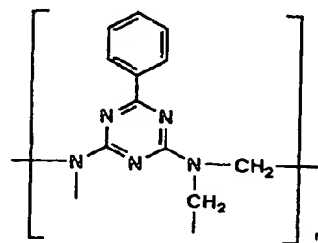
【0102】その他エポキシ樹脂、ナイロン、ポリカーボネート、フェノール樹脂、ポリビニルカルバゾール、ポリ塩化ビニリデン等の微粒子も用いることができる。

【0103】この他に英国特許第1,055,713号、米国特許第1,939,213号、同2,221,873号、同2,268,662号、同2,322,037号、同2,376,005号、同2,391,181号、同2,701,245号、同2,992,101号、同3,079,257号、同3,262,782号、同3,443,946号、同3,516,832号、同3,539,344号、同3,591,379号、同3,754,924号、同3,767,448号、特開昭49-106821号、同57-14835号等に記載されている有機微粒子を用いることができる。

【0104】なかでもポリメチルメタクリレート、或いはその共重合体ベンゾグアナミン・ホルムアルデヒド縮合ポリマー（ベンゾグアナミン樹脂、具体的には下記式で示されるもの、例えば商品名エポスター：日本触媒化学工業（株）製：既存化学物質7-31など）、ポリオレフィン（例えば商品名フロービーズLE-1080、CL-2080、HE-5023：製鉄化学製或いは商品名ケミパールV-100：三井石油化学製）、ポリスチレンビーズ（モリテックス社製）、ナイロンビーズ（モリテックス社製）、AS樹脂ビーズ（モリテックス社製）、エポキシ樹脂ビーズ（モリテックス社製）、ポリカーボネート樹脂（モリテックス社製）等が好ましい。

【0105】

【化5】



【0106】これら微粒子は公的の合成法に基づき合成することができる。

【0107】これらは、微粒子の好ましい含有量としては、光沢性、取り扱い性搬送性の観点から重量平均粒径が3~20 $\mu$ mで、かつインク受容層中の総重量（付き量ともいう）は10~100mg/m<sup>2</sup>であることが好ましい。

【0108】塗工液安定性の点から3 $\mu$ m未満の粒子や、20 $\mu$ mを超える粒子を分級により、予め排除しておくことが好ましい。

【0109】又、これらの微粒子は2種以上併用してもよい。

【0110】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を詳細に説明するが、本発明の態様はこれに限定されない。尚、文中「部」とは、「重量部」を表す。

【0111】実施例1

(1) 支持体の作製

原紙の表面に低密度ポリエチレン70部と高密度ポリエチレン20部からなる樹脂組成物を20g/m<sup>2</sup>塗工し、裏面に低密度ポリエチレン50部と高密度ポリエチレン50部からなる樹脂組成物を20g/m<sup>2</sup>塗工し、支持体RC-1(100μm)を作製した。

【0112】(2) バックコート層の作製

ゼラチン(コニカゼラチン(株)社製 KV-3029)70重量部と高分子ラテックス(例示化合物LA-1)30重量部の塗工液を調整し(固形分濃度7.5重量%)、上記操作により作製した支持体の裏面に乾燥後の塗工層の重量が7g/m<sup>2</sup>となるようにバーコート法により塗工した。

【0113】(3) インク受容層の作製

以下の操作に従ってインク受容層を作製した。

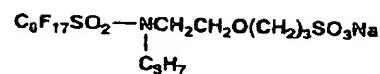
【0114】上記(2)で作製した支持体の反対面に下記塗工液3をバーコート法により塗工し、乾燥後、塗工液2、1の順番で繰り返し塗工した。

【0115】塗工液1:ゼラチン(コニカゼラチン(株)社製 KV-3029)50重量部とポリビニルピロリドン(BASF(株)社製K-90)20重量部、重量平均分子量15万のポリエチレングリコール(明成化学社製 R-150)30重量部の塗工液を作製し(固形分濃度8重量%)、重量平均粒径1~30μmのポリメチルメタクリレート/エチレングリコールジメタクリレートの共重合体の微粒子(綜研化学(株)社製 MR13G)を表1記載の添加量となるように調整した。この時、固形分に対し0.15重量%の界面活性剤FA、FK、0.07重量%の界面活性剤FTを添加し、微粒子の分散には市販のサンドミルを用い、分散時間を変化させることで中心線平均粗さを調整した。

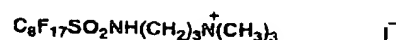
【0116】

【化6】

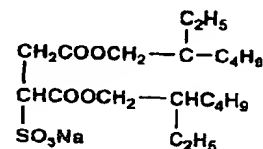
界面活性剤 FA



界面活性剤 FK



10 界面活性剤 FT



20 【0117】塗工液2:ゼラチン(コニカゼラチン(株)社製 KV-3029)50重量部とポリビニルピロリドン(BASF(株)社製K-90)50重量部の塗工液を作製した(固形分濃度7重量%)。

【0118】塗工液3:ゼラチン(コニカゼラチン(株)社製 KV-3029)80重量部とポリビニルピロリドン(BASF(株)社製K-90)20重量部の塗工液を作製した(固形分濃度7重量%)。

【0119】(4) プリント試料の作製

上記(1)~(3)により作製された試料をインクジェットプリンター(セイコーエプソン(株)社製:MJ5000C)及び専用インクを用いて表1記載の条件下に調温調湿された部屋でイエロー、マゼンタ、シアン、ブラックの各色を用いて単色及び自然画像をプリントし以下に示す評価方法により評価した。その結果を表1に示す。

【0120】(未印字部光沢性)プリント前にJIS-P8142の規定された方法に従い測定し、以下の評価基準により評価した。

【0121】

40 ◎: 光沢度100~85%で非常に光沢に優れ、写真のように見える

○: 光沢度85~70%で写真ほどではないが、光沢が維持されている

△: 光沢度70~50%で普通紙よりは光沢がある程度

×: 光沢度50%以下で普通紙と変わらない

(印字部の光沢性)プリント後(3時間後)の自然画像を目視により観察し、以下の評価基準により評価した。

【0122】

◎: 印字部の画像に全てに光沢が維持されている

○: 中濃度部においてわずかに光沢度低下が認められる

が、実技上気にならないレベル

△：中濃度部から高濃度部にかけて光沢度低下が認められ実技上問題になるレベル

×：全体的に光沢度低下が認められ、商品にならないレベル

（印字部くっつき）プリント後5分の画像に、同じ試料を上から重ね、 $11\text{ g/cm}^2$ の荷重を5秒間かけた後、剥がして裏面に転写したインクを目視にて観察した。

【0123】

◎：裏面に全く転写していない

○：ブラックインクの転写がわずかに認められるが、実技上問題のないレベルである

△：ブラックとマゼンタインクが転写しており、実技上問題あるレベル

×：各色のインクが転写しており、剥がすと受容層が剥離すし、商品にならないレベル

（未印字部くっつき性）プリント前の試料を2枚重ね、その上から $20\text{ g/cm}^2$ の荷重をかけ2週間放置した後、はがしてその様子を以下の評価基準により観察し

た。

【0124】

◎：全くくっつかず優れている

○：わずかにくっつくが膜はがれ等は全くなく実技上問題のないレベルである

△：わずかな膜はがれが生じ、実技上問題のあるレベルである

×：膜全面がくっつき商品にならないレベルである。

10 【0125】（搬送性）未印字試料を50枚連続フィードさせ、ミスフィードの様子と枚数をカウントした。

【0126】

◎：50枚問題なく通過した

○：1～2枚のわずかな斜行が認められたが50枚通過した

△：1～5枚ピックアップされなかったが、手で押してやると通過した

×：1～5枚のジャミングが生じた

【0127】

【表1】



試料名	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8	1-9	1-10	1-11	1-12	1-13
支持体	RC-1	RC-1	RC-1	RC-1	RC-1	RC-1	RC-1	RC-1	RC-1	RC-1	RC-1	RC-1	RC-1
塗工口	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	第1層目(μ/a')	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	第2層目(μ/a')	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	第3層目(μ/a')	無添加	PBMA	PBMA	PBMA	PBMA	PBMA	PBMA	PBMA	PBMA	PBMA	PBMA	PBMA
顔料													
付着量(μg/a')	-	10	20	50	80	100	200	150	100	70	10	2	10
重量平均粒径(μm)	-	10	10	10	10	10	10	2	3	5	20	30	10
中心線平均粗さ(μm)	0.16	0.25	0.34	0.47	1.2	3.0	3.5	2.5	1.4	1.0	1.2	0.43	0.18
40℃ 55%RH													
未印字部光沢性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎
印字部光沢性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎
印字部くつき性	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△
未印字部くつき性	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×
搬送性	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△
15℃ 75%RH													
未印字部光沢性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎
印字部光沢性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎
印字部くつき性	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△
未印字部くつき性	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	×
搬送性	×	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△
備考	比較	本発明	本発明	本発明	本発明	本発明	比較	本発明	本発明	本発明	本発明	本発明	比較

※ PBMA:ポリメチルメタクリレート/エチレングリコールジメタクリレートの共重合体を表す

【0128】表1の結果からも判るように、本発明のインクジェット用記録シートは高温条件下、低温多湿条件下においても印字部、未印字部の光沢を維持しながら、優れた搬送性、くつき性を示すことが判る。特に重量平均分子量を本発明の好ましい範囲内に調整するとさらに効果が向上することが判る。

【0129】実施例2

実施例1の試料No. 1-4において、ポリメチルメタクリレート/エチレングリコールジメタクリレートの共重合体を表2記載の化合物に代えた他は実施例1と同様の操作により試料を作製し評価した。その結果を表2に示す。

【0130】

【表2】

試料No	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7
支持体	RC-1	RC-1	RC-1	RC-1	RC-1	RC-1	RC-1
塗工量							
第1層目 (g/m <sup>2</sup> )	1	1	1	1	1	1	1
第2層目 (g/m <sup>2</sup> )	5	5	5	5	5	5	5
第3層目 (g/m <sup>2</sup> )	2	2	2	2	2	2	2
微粒子	PMMA	SiO <sub>2</sub>	シリカ-スリット	シリカ-スリット	シリカ-スリット	CaCO <sub>3</sub>	ナノビーズ
付着量 (mg/m <sup>2</sup> )	50	50	50	50	50	50	50
質量平均粒径 (μm)	10	10	10	10	10	10	10
中心線平均粗さ (μm)	0.47	0.51	0.46	0.50	0.38	0.40	0.45
40℃ 55%RH							
未印字部光沢性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
印字部光沢性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
印字部くつき性	◎	○	◎	◎	◎	○	○
未印字部くつき性	◎	○	◎	◎	◎	○	○
搬送性	◎	○	○	○	○	○	○
15℃ 75%RH							
未印字部光沢性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
印字部光沢性	○	○	○	○	○	○	○
印字部くつき性	◎	○	◎	◎	◎	○	○
未印字部くつき性	◎	○	◎	◎	◎	○	○
搬送性	◎	○	◎	◎	◎	○	○
備考	本発明	本発明	本発明	本発明	本発明	本発明	本発明

【0131】表2の結果から判るように、本発明の微粒子には有機微粒子を用いることが印字部くつき性の観点から好ましいことが判るが、中でもポリメチルアクリレート/エチレングリコールメタクリレートの共重合体を用いると最も効果を発現する事が判る。

#### 【0132】実施例3

実施例1の塗工液1～3を用いて、表3に示す塗工量になるように塗工した後は同様の方法により試料を作製した（微粒子の塗工量が同一になるように調整した）。

【0133】この時、支持体をRC-1からPET（ポリエチレンテレフタレート）のクリアフィルムとホワイトPET、普通紙に代えたものも同時に評価し、以下に示す評価法を追加した。その結果を表3に示す。

【0134】（長期転写性）印字15分後に画像全体に

普通紙を重ね、その上から50g/cm<sup>2</sup>の荷重を加えた後、1週間後に剥がしてその様子を目視にて観察した。

#### 【0135】

◎：全く転写なしに剥がれた

40 ○：わずかに高濃度部の光沢が低下しているが、くつき、インクの転写等はなく実技上問題なし

△：高濃度部においてインクの転写が認められ、実技上問題あるレベル

×：全面にインクの転写が認められ商品にならないレベル

#### 【0136】

【表3】

試料No	3-1	3-2	3-3	3-4	3-5	3-6	3-7	3-8	3-9
支持体	RC-1	RC-1	RC-1	RC-1	RC-1	RC-1	PET	U-PET	上質紙
塗工層									
第1層目 (g/m <sup>2</sup> )	1	2	3	7	1	8	1	1	1
第2層目 (g/m <sup>2</sup> )	5	4	3	7	0	0	5	5	5
第3層目 (g/m <sup>2</sup> )	2	2	2	0	7	0	2	2	2
顔料	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA
付着量 (mg/m <sup>2</sup> )	50	50	50	50	50	50	50	50	50
塗膜平均粒径 (μm)	0.47	0.35	0.28	0.45	0.48	0.25	0.40	0.39	0.56
中心線平均粗さ (μm)									
40℃ 55%RH									
未印字部光沢性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
印字部光沢性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
未印字部くつき性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
印字部くつき性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
搬送性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
長期転写性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
15℃ 75%RH									
未印字部光沢性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
印字部光沢性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
未印字部くつき性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
印字部くつき性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
搬送性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
長期転写性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
備考									

【0137】表3から判るように、インク受容層を複数構成にすることで優れた搬送性、印字部くつき性を示すと共に、長期の転写性を向上させるという効果も発現した。

#### 【0138】実施例4

実施例1の1-4において表4記載の高分子ラテックスを固形分に対し30%添加して、試料を作製し、以下の評価を追加して評価を行った。

【0139】(濃度の反転性)ブラックの中濃度部～高濃度部に於ける濃度反転の様子を目視にて観察した。

#### 【0140】

◎：反転は全くなく非常に優れている

○：わずかに反転が認められるが実技上全く問題ない

△：高濃度部において反転現象が認められ、実技上問題のあるレベルである

×：中濃度部～高濃度部において反転現象が顕著に認められ商品にならないレベルである

#### 【0141】

#### 【表4】

試料No.		4-1	4-2	4-3	4-4
塗工口	第1層目(g/m <sup>2</sup> )	1	1	1	1
	第2層目(g/m <sup>2</sup> )	5	5	5	5
	第3層目(g/m <sup>2</sup> )	2	2	2	2
微粒子	種類	PMMA	PMMA	PMMA	PMMA
	付き量(mg/m <sup>2</sup> )	50	50	50	50
	重量平均粒径(μm)	10	10	10	10
中心線平均粗さ(μm)		0.47	0.48	0.47	0.47
ラテックス		無添加	LA-1	LA-3	LA-6
40℃ 55%RH					
濃度の反転性		○	◎	◎	◎
15℃ 75%RH					
濃度の反転性		○	◎	○	○
備考		本発明	本発明	本発明	本発明

【0142】表4からも判るように、本発明の記録シートの受容層中に高分子ラテックスを含有させると濃度の反転も改善できるという効果を発現した。

【0143】

【発明の効果】本発明により、ゼラチンを用いたインク

受容層の特徴である未印字部、印字部の光沢を維持しつつ、あらゆる環境条件化における取り扱い性、搬送性を向上させた高画質インクジェット用記録シートを提供することが出来る。

20

-----  
フロントページの続き

(72)発明者 上田 豊  
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社  
社内

(72)発明者 上村 裕之  
東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会社  
社内